

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)



| | | |
|---|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶: G02B 6/20, B01J 19/12, A61C 19/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/32912 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03572 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Dezember 1998 (01.12.98) (30) Prioritätsdaten: 297 22 130.2 15. Dezember 1997 (15.12.97) DE 198 32 277.1 17. Juli 1998 (17.07.98) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: NATH, Günther [DE/DE]; Otto-Heilmannstrasse 3, D-82031 München (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: UVC LIQUID LIGHT GUIDE (54) Bezeichnung: UVC-FLÜSSIGKEITSLICHTLEITER (57) Abstract <p>The invention relates to a novel liquid light guide for transmitting UVC radiation in the 220 nm–280 nm wave-length region. The UVC light guide can be coupled to a non coherent radiation source for UVC radiation e.g. a medium pressure Hg lamp. The UVC radiation emitted by the light guide can be used, for example, for photochemical hardenning of adhesives or laquers. Preferably, the light guide is flexible. In one preferred embodiment, the UVC liquid light guide has two concentrically arranged flexible tubes (3, 4) made of fluorocarbon polymer, whereby the inner flexible tube (3) contains a solution of NaH₂PO₄ in H₂O and the area (5) between both flexible tubes is totally or partially filled with H₂O.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Flüssigkeitslichtleiter für die Übertragung von UVC-Strahlung, im Wellenlängenbereich von etwa 220 nm – 280 nm. Der UVC-Lichtleiter kann an eine nicht kohärente Strahlungsquelle für UVC-Strahlung, wie z.B. eine Hg-Mitteldrucklampe angekoppelt werden, wobei die vom Lichtleiter emittierte UVC-Strahlung z.B. zum photochemischen Aushärten von Klebern oder Lacken verwendet werden kann. Vorzugsweise ist der Lichtleiter flexibel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der UVC-Flüssigkeitslichtleiter zwei konzentrisch angeordnete Schläuche (3, 4) aus Fluorkohlenstoff-Polymer, wobei der innere Schlauch (3) eine Lösung aus NaH₂PO₄ in H₂O enthält, und der Raum (5) zwischen den beiden Schläuchen ganz oder teilweise mit H₂O gefüllt ist.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

UVC-Flüssigkeitslichtleiter

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Flüssigkeitslichtleiter für die Übertragung von UVC-Strahlung, im Wellenlängenbereich von etwa 220nm -280nm. Der UVC-Lichtleiter kann an eine nicht kohärente Strahlungsquelle für UVC-Strahlung, wie z.B. eine Hg-Mitteldrucklampe angekoppelt werden, wobei die vom Lichtleiter emittierte UVC-Strahlung z.B. zum photochemischen Aushärten von Klebern oder Lacken verwendet werden kann. Vorzugsweise ist der Lichtleiter flexibel.

UVC-Lichtleiter sind seit langem bekannt. Sie bestehen aber im Gegensatz zum beanspruchten Flüssigkeitslichtleiter aus flexiblen Glasfaserbündeln. Die einzelnen Fasern dieser Bündel bestehen aus synthetischem Quarzglas (Brechzahl n_1) und sind mit einem fluordotiertem Quarzglas (Brechzahl n_2) ummantelt, wobei ein maximaler optischer Aperturwinkel 2α von etwa 25° ($\sin \alpha = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$) erreicht werden kann.

Derartige Quarzglas-Faserbündel-Lichtleiter werden z.B. von der Firma Schott hergestellt, sind sehr teuer und können wegen ihres geringen Aperturwinkels nur einen relativ kleinen Raumwinkelanteil eines inkohärenten UVC-Strahlers erfassen.

Es wäre daher wünschenswert, wenn man für die Übertragung von UVC-Strahlung Flüssigkeitslichtleiter, bestehend aus einem flüssigen Kern und einem Mantel aus Plastik, verwenden könnte, welche größere optische Aperturwinkel aufweisen und somit eine höhere Übertragungskapazität erlauben, und möglicherweise auch

billiger herzustellen sind.

Der seit über 20 Jahren auf dem Markt befindliche Flüssigkeitslichtleiter für die Übertragung von UVA-Strahlung, bestehend aus einem Teflon® FEP Schlauch, gefüllt mit einer wässrigen CaCl_2 -Lösung ($n = 1,435$) wie in P 24 06 424 beschrieben, weist zwar im UVA-Bereich (320nm-400nm) eine hohe Transmission und gute photochemische Stabilität auf, ist aber infolge photochemischer Zersetzung, z.B. bei $\lambda = 250 \text{ nm}$ nicht für die Übertragung von UVC-Strahlung geeignet.

Durch Verschiebung des pH-Wertes der wässrigen CaCl_2 -Lösung vom sauren in den alkalischen Bereich kann man die photochemische Stabilität und somit die Konstanz der Transmission bis in den UVB-Bereich hinein (280nm-320nm) ausdehnen, (siehe DE OS 195 18 147 oder US-Patent 5.737.473). Aber selbst diese stabilisierte Lösung zersetzt sich bei intensiver Bestrahlung im UVC-Bereich.

In der deutschen Patentanmeldung DE-OS 40 14 363. 5 werden Flüssigkeitslichtleiter mit alternativen Flüssigkeiten für stabile Übertragung von Strahlung im UVB Bereich angegeben, die aus der Gruppe der wässrigen Phosphatlösungen stammen, wie z.B. wässrige Lösungen aus K_3PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 .

Nachteilig ist bei diesen Lösungen, daß sich der optische Brechungsindex wegen Salzausfalls in der Kälte nicht so hoch einstellen läßt wie bei den Lösungen bestehend aus $\text{CaCl}_2 / \text{H}_2\text{O}$,

so daß der maximale optische Aperturwinkel unbefriedigend ist. Ein weiterer Nachteil dieser wässrigen Phosphatlösungen besteht darin, daß sie einen partiellen Wasserdampfdruck besitzen, der wesentlich über dem der wässrigen CaCl_2 - Lösungen liegt, so daß die Flüssigkeitslichtleiter mit Phosphatlösungen in Teflon® FEP-Schläuchen trotz der äußerst geringen H_2O -Dampfpermeabilität der Fluorkohlenstoff-Polymere bereits nach ca. einem Jahr Bläschen entwickeln, was für die Strahlungstransmission prohibitiv ist.

Nachdem die Firma DuPont und später die Firma Ausimont neue hochtransparente und extrem niedrig brechende Fluorpolymere auf den Markt gebracht haben (Teflon® AF, Hyflon® AD), ist es möglich geworden, totalreflektierende Innenoberflächen bei Flüssigkeitslichtleitern zu verwenden, deren Brechungsindex wesentlich niedriger ist, als der von Teflon® FEP. Dadurch erhalten die Flüssigkeitslichtleiter mit Phosphatlösungen akzeptable maximale Aperturwinkel 2α im Bereich von über 50° .

Da mit diesen neuen "amorphen" Fluorpolymeren von Dupont und Ausimont aus flüssiger Phase ein Teflon® Schlauch innen beschichtet werden kann, wirken sie auch als Politur für die Innenflächen der extrudierten Teflon® Schläuche, so daß vor allem für kurzwellige UV-Strahlung die Reflexionsbedingungen verbessert werden.

In den DE-OS 40 24 445 und 42 33 087 sowie der GP PS 2 248 312 werden Flüssigkeitslichtleiter beschrieben, welche Teflon® AF als innere Manteloberfläche verwenden. In der DE-OS 40 24 445 wird erwähnt, daß Fluoridlösungen, wie z.B. KF in H_2O , für

kurzwellige UV-Strahlung geeignet sind. Fluoridlösungen haben allerdings den Nachteil, daß die erreichbaren und praktikablen Brechungsindices der Lösungen nicht wesentlich über dem Wert von $n = 1,35-1,36$ liegen, und daß diese Lösungen außerdem die beiden Quarzglasstöpsel, mit denen die Flüssigkeitslichtleiter an beiden Enden abgedichtet werden, anlösen. Da diese Quarzstöpsel jedoch als optische Fenster dienen, wird ihre optische Transmission durch Anlösen der polierten Glasflächen beeinträchtigt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin, aus der Vielzahl der in der Literatur erwähnten möglichen Lichtleiterflüssigkeiten für den UVA- und UVB-Bereich, eine Flüssigkeit zu finden, welche sogar noch im UVC-Bereich als Lichtleiterflüssigkeit verwendet werden kann.

Hierbei sind folgende Eigenschaften für die Flüssigkeit erforderlich:

1. Die Flüssigkeit sollte im UVC-Bereich ($280\text{nm} \geq \lambda \geq 220\text{nm}$) transparent sein, und zwar bei Schichtdicken bis zu 2000nm. Anders ausgedrückt: die Transparenz im UVC-Bereich sollte möglichst nahe an der von Reinstwasser liegen.
2. Die Flüssigkeit für UVC-Lichtleiter sollte einen Brechungsindex haben, der mindestens so hoch ist, daß ein optischer Aperturwinkel 2α von etwa 50° zu erreichen ist. Dieser Wert soll erreicht werden bei einem Brechungsindex der totalreflektierenden Manteloberfläche von $n = 1,29 - 1,325$. Nur dann sind die Biegeverluste eines Lichtleiters mit typisch 5mm lichtaktivem Durchmesser noch akzeptabel.
3. Die Flüssigkeit sollte sich über lange Zeiträume bei Dauerbestrahlung mit einer UVC-Lichtquelle (z.B. einer Hg-

Mitteldrucklampe) nicht zersetzen, d.h. die Flüssigkeit muß in dem extrem photochemisch aktiven UVC-Bereich stabil bleiben. Diese Forderung hängt eng mit der Forderung 1. zusammen. Organische Flüssigkeiten (mit Ausnahme weniger zu niedrig brechender perfluorierter Flüssigkeiten) weisen im UVC-Bereich keine photochemische Stabilität auf und entfallen somit als Lichtleiterflüssigkeit in diesem Spektralbereich.

4. Der mit der UVC-Flüssigkeit gefüllte Flüssigkeitslichtleiter sollte Temperaturen bis mindestens -10°C ohne Salzausfall überstehen.
5. Es wäre wünschenswert, wenn die Flüssigkeit aus markt- und sicherheitstechnischen Gründen außerdem noch physiologisch unbedenklich wäre.

Aus der Vielzahl der in der Literatur für den UVA- und UVB-Bereich erwähnten Lichtleiterflüssigkeiten hat sich für den UVC-Bereich nur eine einzige Flüssigkeit als geeignet erwiesen, nämlich eine wässrige Lösung von NaH_2PO_4 .

Um dies zu veranschaulichen, wurden UV-Transmissionsmessungen von verschiedenen wässrigen Salzlösungen durchgeführt, wobei die Schichtdicke 10 cm betrug, und für jede Salzlösung ein Brechungsindex von $n = 1,335$ eingestellt wurde, also ein Wert, der nur 2/1000 über dem von H_2O liegt. Für diese Messungen wurden nur Substanzen der höchsten Reinheitsstufe (suprapur) verwendet, einschließlich des Lösungsmittels H_2O . Die spezifischen Salze sind der Patentliteratur für UVB-Flüssigkeitslichtleiter entnommen. Man kann auf diese Weise sehr

genau die absolute Lage der jeweiligen UV-Absorptionskante ermitteln, wobei eventuell noch vorhandene Verunreinigungen im ppm-Bereich sich in der Lage der UV-Kante nicht mehr bemerkbar machen.

5

Die Abbildung 1 zeigt die relative Lage der UV-Abfallkanten der gemessenen Salzlösungen zueinander und auch in Relation zu der UV-Absorptionskante von Reinstwasser. Aus Abbildung 1 ist auch zu entnehmen, daß die aus dem UVA- und UVB-Bereich bekannten Salzlösungen auch für den UVC-Bereich geeignet sein könnten, weil deren Transparenz im Bereich von 220nm-280nm in etwa vergleichbar gut ist.

10

15

Es hat sich aber herausgestellt, daß mit einer Ausnahme, nämlich $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$, alle anderen Flüssigkeiten gravierende Nachteile aufweisen.

20

25

So reagieren die wässrigen Lösungen von K_2HPO_4 (wegen ihrer starken Basizität) und KF (wegen der Anwesenheit von HF) mit den Oberflächen der Quarzglasfenster. Als Folge davon treten nach ca. einem Jahr Trübungen an den optischen Fenstern auf, welche die Transmission der Lichtleiter stark reduzieren. Außerdem weisen hochkonzentrierte Lösungen von KF nur geringe Brechungsindices ($\leq 1,36$) auf, so daß nur unzureichende Aperturwinkel erreichbar sind. Darüber hinaus sind sie physiologisch bedenklich.

Wässrige Lösungen aus CaCl_2 sind – wie eingangs erwähnt – im UVC-Bereich photochemisch nicht stabil. Bei einem Dauerbestrahlungsversuch eines Flüssigkeitslichtleiters auf Basis

von $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit einer ungefilterten 25-Watt Hg-Hochdrucklampe, sinkt nämlich die Transmission des Lichtleiters bei $\lambda = 250\text{nm}$ (T_{250}) schon nach 45 Stunden von ursprünglich 57% auf 1% ab. (siehe Tabelle 1a)

Die bereits erwähnten Salzlösungen auf Phosphatbasis, nämlich K_3PO_4 , KH_2PO_4 und Na_2HPO_4 erfüllen ebenfalls nicht die gestellten Kriterien. Die Löslichkeiten von KH_2PO_4 und Na_2HPO_4 in H_2O sind so gering, daß keine auch nur annähernd brauchbaren Brechungsindices erreicht werden können. Darüber hinaus sind wässrige Lösungen von K_3PO_4 noch basischer als Lösungen von K_2HPO_4 , so daß auch in diesem Fall die optischen Quarzglasfenster angelöst werden.

Aus der Vielzahl der beschriebenen Salzlösungen verbleibt somit lediglich die wässrige Lösung von NaH_2PO_4 . Überraschenderweise hat sich nämlich herausgestellt, daß diese Lösung von NaH_2PO_4 alle Kriterien 1.-5. in befriedigender Weise erfüllt. Darüber hinaus ist die Transparenz im Vergleich zu den Lösungen c-e der Abbildung 1 optimal.

Ein Aperturwinkel von mindestens 50° läßt sich mit dieser NaH_2PO_4 -Lösung erreichen, da ein Brechungsindex im Bereich von $n = 1,38$ - $1,39$ einstellbar ist. Eine solche Lösung bleibt auch bei -10°C stabil, d.h. es findet kein Salzausfall statt. Außerdem ist die NaH_2PO_4 -Lösung im UVC-Bereich photochemisch stabil. Ein Dauerbestrahlungsversuch eines Flüssigkeitslichtleiters mit der $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ($n = 1,38$) mit einer 25-Watt UVC-

Lichtquelle von bis zu 336 Stunden zeigt eine konstante Transmission von etwa 65% bei der Testwellenlänge $\lambda = 250\text{nm}$. (siehe Tab.1b)

Darüber hinaus ist die Lösung physiologisch unbedenklich, und da sie sauer reagiert ($\text{pH} = 4\text{-}5$), werden auch nicht die Quarzglasfenster angelöst.

Abbildung 2 zeigt die optische Transmissionskurve eines UVC-Flüssigkeitslichtleiters mit 1000mm Länge und einem lichtaktiven Kern von 5mm Durchmesser, bestehend aus einem Teflon® FEP Schlauch ($\varnothing_i = 5\text{mm}$; $\varnothing_a = 6\text{mm}$), gefüllt mit einer wässrigen NaH_2PO_4 Lösung ($n = 1,38$). Der FEP-Schlauch ist auf seiner Innenoberfläche mit einer 3μ dicken Teflon® AF 1600- Schicht ($n = 1,31$) beschichtet. Der Lichtleiter ist an beiden Enden durch zylindrische SiO_2 -Fenster abgedichtet. Der einfallende Mess-Strahl hatte eine Divergenz von 25° . Die gestrichelte Kurve in Abb.2 zeigt vergleichsweise die Transmission eines Quarzfaserbündel UVC-Lichtleiters mit gleicher Dimension und unter gleichen Messbedingungen. Man erkennt die deutliche Überlegenheit des UVC-Flüssigkeitslichtleiters.

Der einzige Nachteil, den der Flüssigkeitslichtleiter mit der NaH_2PO_4 -Lösung aufweist, besteht darin, daß der partielle Wasserdampfdruck der Lösung mit $n = 1,38\text{-}1,39$ einer relativen Feuchte von etwa 80% entspricht. Bei einer relativen Feuchte der Umgebung von üblicherweise etwa 60% gibt es eine wenn auch sehr langsame Diffusion von H_2O -Dampf durch die Wand des Teflon® FEP-Schlauches in die Atmosphäre. Als Folge dieser

Diffusion von Wasserdampf durch die permeable Plastikwand entstehen in dem erfindungsgemäßen UVC-Lichtleiter nach 9-12 Monaten Bläschen mit der Folge einer rapiden Transmissionsabnahme. Dieser Diffusionsprozess von H_2O -Dampf

5 durch die Schlauchwand des Lichtleiters kann verlangsamt werden, wenn man die Wandstärke des Teflon® FEP-Schlauches, die üblicherweise aus Gründen der Flexibilität zwischen 3/10mm und 5/10mm liegt, auf mehr als das Doppelte erhöht. Die bläschenfreie Lebensdauer des Lichtleiters würde so proportional mit der
10 Verdickung der Wandstärke des Teflonschlauches erhöht werden. Allerdings muß dann eine Reduzierung der Flexibilität des Lichtleiters in Kauf genommen werden.

Eine Alternative zur Erhöhung der Lebensdauer des UVC-
15 Lichtleiters mit NaH_2PO_4 -Lösung besteht darin, daß man den Lichtleiter in einer konzentrischen Anordnung aus zwei Teflonschläuchen herstellt, wobei sich im Raum zwischen den beiden Teflonschläuchen, der nur wenige 1/10 mm betragen kann, Wasser oder eine wässrige Lösung befindet, deren partieller
20 Wasserdampfdruck größer ist als der der lichtleitenden NaH_2PO_4 -Lösung im inneren Teflonschlauch. Eine derartige Anordnung ist in Abb.3 dargestellt. Die NaH_2PO_4 -Lösung 1 befindet sich im Innern des FEP-Schlauches 3, der an beiden Enden durch zylindrische Quarzglasstöpsel 2a, 2b abgedichtet ist. Der FEP Schlauch 3 hat
25 typische Maße: 5mm \varnothing_i ; 6mm \varnothing_a

Konzentrisch zu dem FEP-Schlauch 3 ist ein zweiter FEP-Schlauch 4 angeordnet, der z.B. die Maße 6,4 \varnothing_i ; 7,0 \varnothing_a hat, also dünnwandiger ist als der innere FEP-Schlauch 3 und einen

Zwischenraum 5 bildet von im Mittel 2/10 mm. Sowohl der Außenschlauch 4 als auch der Innenschlauch 3 sind durch eine einzige O-Ring-Dichtung 6a, 6b mit den Abschlußfenstern 2a und 2b flüssigkeitsdicht verpreßt. Statt der O-Ringe 6a, 6b können auch
5 metallische Krimphülsen verwendet werden, wobei mit einem Krimpwerkzeug und einer einzigen Krimphülse beide Schläuche 3 und 4 gleichzeitig mit dem jeweiligen Fenstern 2a oder 2b verpreßt werden. In dem Raum 5 zwischen den beiden Schläuchen 3 und 4 befindet sich Wasser oder eine wässrige Lösung, deren partieller
10 Wasserdampfdruck größer ist als der der lichtleitenden NaH_2PO_4 -Lösung. Der innere FEP Schlauch 3 ist auf seiner Innenoberfläche in hier nicht dargestellter Weise mit einer ca. 3μ dicken Teflon® AF-Schicht ausgekleidet oder einer Schicht aus einem anderen hochtransparenten, perfluorierten Material, dessen Brechungsindex
15 kleiner als 1,33 ist, wie z.B. Hyflon® AD.

Wichtig für die Erhöhung der Lebensdauer des NaH_2PO_4 -UVC-Lichtleiters auf den Zeitraum von 5-10 Jahren, auch in Ländern mit geringer Feuchte (Kalifornien), ist die Tatsache, daß nicht nur der
20 Innenschlauch 3 aus einem Fluorkohlenstoff-Polymer, wie Teflon® FEP, Hyflon® MFA oder THV (3M), besteht, sondern auch der äußere Schlauch 4, weil unter den flexiblen Plastikschläuchen, so wie sie für Flüssigkeitslichtleiter erforderlich sind, solche aus Fluorkohlenstoff-Polymeren die geringsten Permeabilitäten für
25 Wasserdampf aufweisen. Der Schlauch 4 kann eine Wandstärke besitzen, die nur 2/10 - 5/10 mm beträgt, weil die Wasserschicht in dem Raum zwischen den Schläuchen 3 und 4 durchaus Bläschen bekommen darf. Die Wirkung der konzentrischen Schlauchanordnung ist nämlich auch dann gegeben, wenn der

Raum zwischen den Schläuchen 3 und 4 nur partiell mit Wasser gefüllt ist. Außerdem reduziert ein im Vergleich zu Schlauch 3 dünnwandiger Schlauch 4 die Flexibilität des Lichtleiters nur unwesentlich. Um die Wirksamkeit der Doppel-Teflonschlauch-Anordnung zu verifizieren, wurde folgender Versuch gemacht:

Ein UVC-Lichtleiter in folgender Ausführung:

Innenschlauch 3: Teflon® FEP: $5\varnothing_i \times 6\varnothing_a \times 3000$

Füllung 1: NaH_2PO_4 in H_2O , $n = 1,38$

10 Außenschlauch 4: Teflon® FEP: $6,4\varnothing_i \times 7,0\varnothing_a \times 3000$

Flüssigkeit zwischen Schlauch 3 und 4: H_2O

15 wurde in einem Dauerversuch im Wärmeofen auf 50°C gehalten. Ebenso wurde ein Kontrolllichtleiter behandelt mit identischem Innenschlauch 3 und identischer Füllung 1 aber ohne Außenschlauch 4 und somit auch ohne Wasserschicht 5. Während der Doppelschlauch-Lichtleiter auch nach 6 Monaten noch keine Blasenbildung und somit auch noch konstante Transmission aufwies, zeigten sich bei dem Kontrolllichtleiter bereits nach zwei Wochen Bläschen, die rasch größer wurden.

20 Da bei dem eben beschriebenen Wärmetest die Wasserdampf-Diffusionsprozesse wesentlich beschleunigt werden, erlaubt dieser Test eine zulässige Extrapolation der Lebensdauer des erfindungsgemäßen UVC-Lichtleiters auf mehrere Jahre unter normalen Umgebungsbedingungen.

25 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Doppelschlauch-Lichtleiters mit H_2O -Zwischenschicht läuft wie folgt ab:

Erster Schritt: Der Außenschlauch 4, der eine beliebige Länge haben kann wird zunächst mit H_2O gefüllt und an einem Ende abgedichtet.

Zweiter Schritt: Die Innenseele des Lichtleiters bestehend aus Schlauch 3, lichtleitender Flüssigkeit 1 und den Fenstern 2a und 2b wird in konventioneller Weise hergestellt.

Dritter Schritt: Die Innenseele wird in den mit H_2O gefüllten Außenschlauch 4 hineingeschoben bis zur Bündigkeit der beiden Schlauchenden, wobei Wasser aus Schlauch 4 verdrängt wird.

Vierter Schritt: An der Bündigkeitsstelle wird die erste Dichtung in Form einer O-Ring Quetsche oder einer Krimphülse angebracht, so daß beide konzentrische Schlauchenden einseitig mit dem Lichtleiterfenster verpresst sind.

Fünfter Schritt: Schlauch 4 wird in etwa bündig mit dem zweiten Lichtleiterfenster bzw. dem Ende von Schlauch 3 abgeschnitten.

Sechster Schritt: Die zweite Dichtung kann jetzt analog der ersten durchgeführt werden. Die nahezu vollständig mit H_2O ausgefüllte Zwischenschicht 5 ergibt sich aufgrund dieser Vorgehensweise ohne Schwierigkeiten von selbst.

Ansprüche

1. Flüssigkeitslichtleiter für den UVC-Bereich von 220nm bis 280nm umfassend einen Teflon® FEP- oder einen Hyflon® MFA-Lichtleiterschlauch (3) welcher innen mit einem Fluorpolymer beschichtet ist, wobei die Schichtdicke $> 1\mu$ beträgt und der Brechungsindex des Beschichtungsmaterials unterhalb von 1,333 liegt, dadurch gekennzeichnet, daß als lichtleitende Flüssigkeit (1) eine wässrige Lösung von NaH_2PO_4 verwendet wird.

2. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtleitende Flüssigkeit (1) einen Brechungsindex von unter 1,40 aufweist.

3. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung eine Konzentration von 2,5 bis 6,5 mol/l NaH_2PO_4 aufweist.

4. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtleiterschlauch (3) ummantelt ist und daß zwischen Mantel (4) und Lichtleiterschlauch (3) sich Wasser (5) oder eine wässrige Lösung (5) befindet, deren partieller Wasserdampfdruck größer als oder gleich wie der der lichtleitenden NaH_2PO_4 -Lösung ist.

5. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Innendurchmesser des Mantels (4)

maximal 1 mm, vorzugsweise nicht mehr als 0,5 mm, größer ist als der Außendurchmesser des Lichtleiterschlauches (3) und daß der Mantel(4) ebenfalls ein Schlauch ist, welcher konzentrisch um den Lichtleiterschlauch (3) angeordnet ist.

5

6. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantelschlauch (4) ein Fluoropolymer enthält oder aus diesem besteht.

10

7. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantelschlauch (4) aus Teflon® FEP, Teflon® PTFE, Hyflon® MFA, Teflon® PFA, Teflon® PCTFE, Teflon® ETFE, THV (3M) oder einem Fluorelastomer besteht.

15

8. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke des Mantelschlauches (4) geringer ist als die Wandstärke des Lichtleiterschlauches (3).

20

9. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtleiterschlauch (3) zusammen mit dem Mantelschlauch (4) mit einer einzigen Krimphülse oder einer einzigen O-Ring-Quetschdichtung (6a,6b) mit den zylindrischen Quarzfenstern (2a,2b) des Lichtleiters verpresst sind.

25

10. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke des Lichtleiterschlauches (3) mindestens 0,75 mm beträgt und

30

dieser nicht ummantelt ist.

5 11. Verwendung einer wässrigen NaH_2PO_4 -Lösung mit einem Brechungsindex unterhalb von 1,4 und/oder einer Konzentration von 2,5 bis 6,5 mol/l als lichtleitende Flüssigkeit in einem UVC-Lichtleiter im Wellenlängenbereich von 220nm bis 280nm.

10 12. Verfahren zur Herstellung eines UVC-Flüssigkeitslichtleiters nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß

a) der innere Lichtleiterschlauch (3) mit der wässrigen NaH_2PO_4 -Lösung (1) gefüllt und an beiden Enden mit Quarzstöpfeln (2a,2b) abgedichtet wird;

15 b) der äußere Mantelschlauch (4) an einem Ende abgedichtet und mit Wasser oder einer wässrigen Lösung gefüllt wird;

20 c) der innere Lichtleiterschlauch (3) in den äußeren mit Wasser oder Lösung gefüllten Mantelschlauch (4) hineingeschoben wird bis Bündigkeit besteht, wobei er Wasser bzw. Lösung aus dem äußeren Mantelschlauch (4) verdrängt;

25 d) an der Bündigkeitsstelle eine erste Dichtung in Form einer O-Ring Quetsche (6a, 6b) oder einer Krimphülse angebracht wird, so daß beide konzentrischen Schlauchenden einseitig mit dem ersten Lichtleiterfenster verpresst sind;

- e) der äußere Mantelschlauch (4) mit dem zweiten Lichtleiterfenster in etwa bündig abgeschnitten und die zweite Dichtung analog der ersten Dichtung angebracht wird.

Tab. 1

Lichtleiter - Dauertest an 25W UVC - Lichtquelle „Q25 Heraeus“

a) CaCl_2 - Lsg.
pH8

| Zeit | T_{250} |
|------|-----------|
| 0h | 57% |
| 5h | 40% |
| 21h | 18% |
| 45h | 1% |

b) NaH_2PO_4 - Lsg.

| Zeit | T_{250} |
|------|-----------|
| 0h | 64% |
| 24h | 67% |
| 144h | 65% |
| 336h | 66% |

Abb. 1

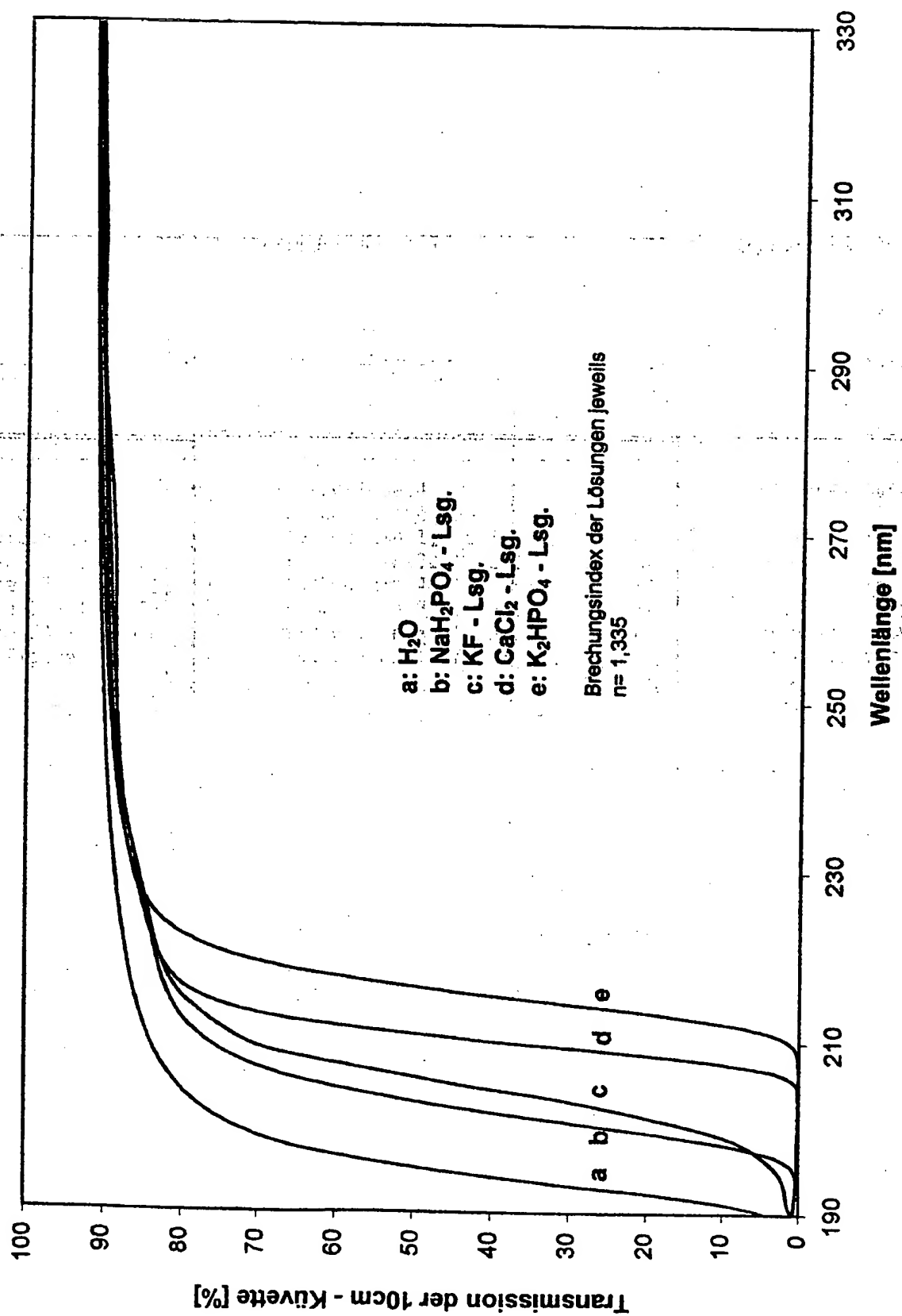


Abb. 2

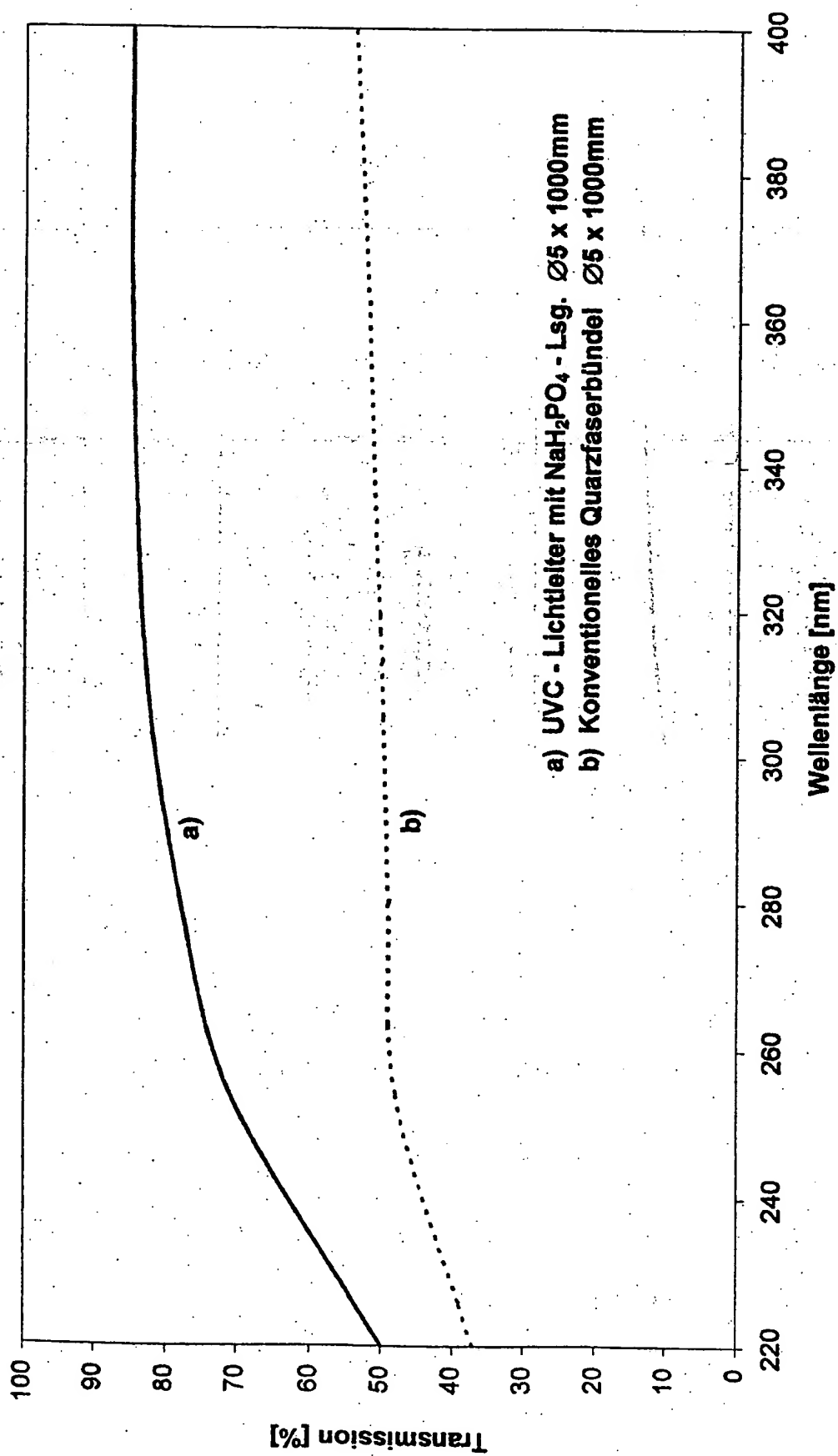
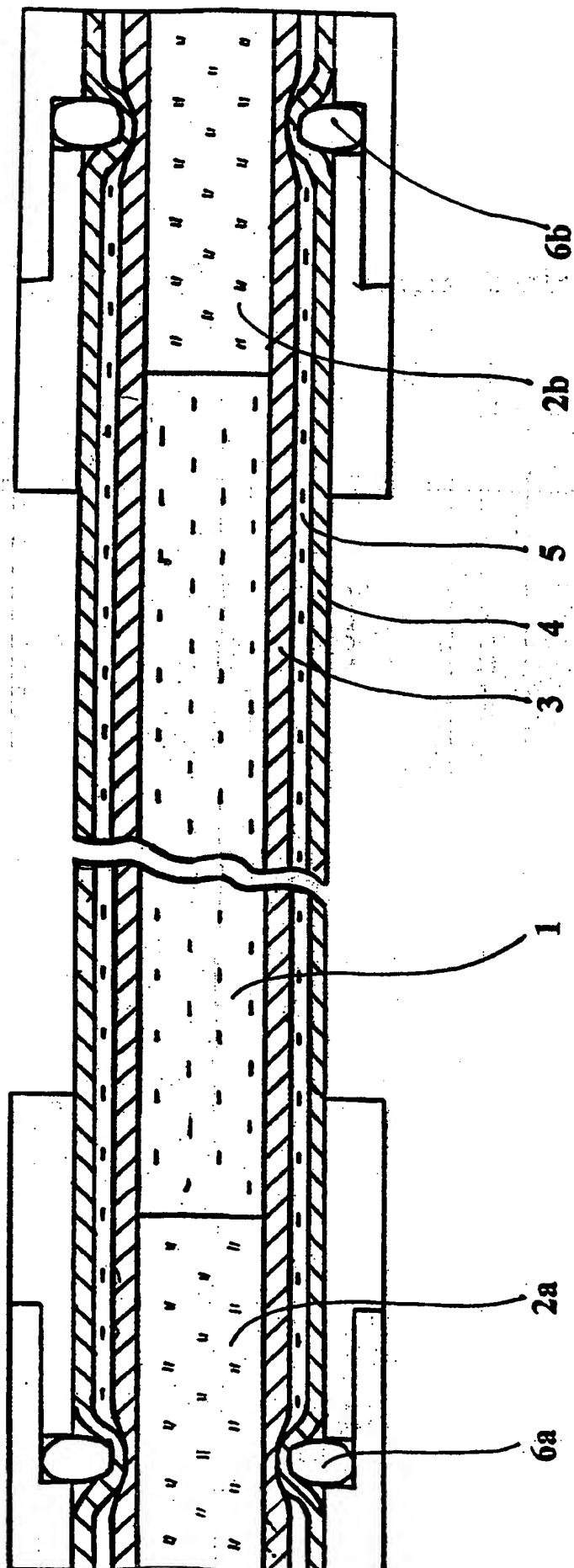


Abb.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/DE 98/03572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 G02B6/20 B01J19/12 A61C19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G02B B01J A61C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DE 42 33 087 A (NATH GUENTHER) 7 April 1994 cited in the application see column 1 - column 2 see column 3, line 1 - line 53 see column 4, line 57 - line 68 see column 5, line 1 - line 57 see column 6, line 54 - line 68 see claims 1,17; figure | 1,2,9,11 |
| A | DE 40 14 363 A (NATH GUENTHER) 7 November 1991 cited in the application see the whole document | 1,11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 1999

Date of mailing of the international search report

22/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mathyssek, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/03572

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>US 5 165 773 A (NATH GENTHER) 24 November 1992 cited in the application see the whole document</p> | 1,4 |
| A | <p>WO 95 12138 A (EASTGATE HAROLD FREDERICK) 4 May 1995 see page 3, line 27 - line 32 see page 4 - page 8 see page 19 - page 20 see page 21, line 1 - line 3</p> | 1,9,12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/03572

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| DE 4233087 | A | 07-04-1994 | NONE | |
| DE 4014363 | A | 07-11-1991 | NONE | |
| US 5165773 | A | 24-11-1992 | DE 4024445 A GB 2248312 A,B | 06-02-1992 01-04-1992 |
| WO 9512138 | A | 04-05-1995 | AU 701855 B AU 7986094 A CA 2175336 A EP 0727054 A JP 9504121 T ZA 9408392 A | 04-02-1999 22-05-1995 04-05-1995 21-08-1996 22-04-1997 26-06-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03572

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 G02B6/20 B01J19/12 A61C19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 G02B B01J A61C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | DE 42 33 087 A (NATH GUENTHER) 7. April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1 - Spalte 2 siehe Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 53 siehe Spalte 4, Zeile 57 - Zeile 68 siehe Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 57 siehe Spalte 6, Zeile 54 - Zeile 68 siehe Ansprüche 1,17; Abbildung | 1,2,9,11 |
| A | DE 40 14 363 A (NATH GUENTHER) 7. November 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument | 1,11 |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mathyssek, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: tionales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03572

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | US 5 165 773 A (NATH GENTHER) 24. November 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---- | 1,4 |
| A | WO 95 12138 A (EASTGATE HAROLD FREDERICK) 4. Mai 1995 siehe Seite 3, Zeile 27 - Zeile 32 siehe Seite 4 - Seite 8 siehe Seite 19 - Seite 20 siehe Seite 21, Zeile 1 - Zeile 3 ----- | 1,9,12 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In tionales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03572

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| DE 4233087 A | 07-04-1994 | KEINE | |
| DE 4014363 A | 07-11-1991 | KEINE | |
| US 5165773 A | 24-11-1992 | DE 4024445 A GB 2248312 A,B | 06-02-1992 01-04-1992 |
| WO 9512138 A | 04-05-1995 | AU 701855 B AU 7986094 A CA 2175336 A EP 0727054 A JP 9504121 T ZA 9408392 A | 04-02-1999 22-05-1995 04-05-1995 21-08-1996 22-04-1997 26-06-1995 |